Abkömmlinge des β-Methylcyklohexanons.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Heinrich Sauer
Oberstleutnant a. D.
aus Wustrow i. Hann.

Göttingen 1914.
Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei
(W. Fr. Kaestner).

Angenommen von der math.-naturwissensch. Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1913.

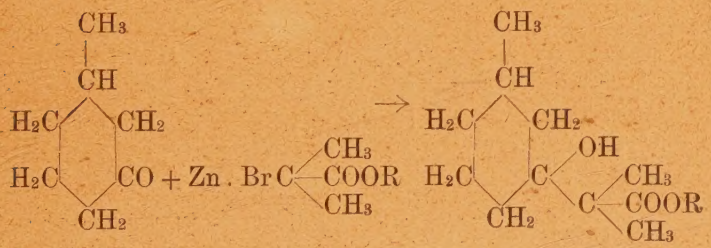
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Vorliegende Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen vom Mai 1912 bis Juni 1913 auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Kötz ausgeführt.

Theoretischer Teil.

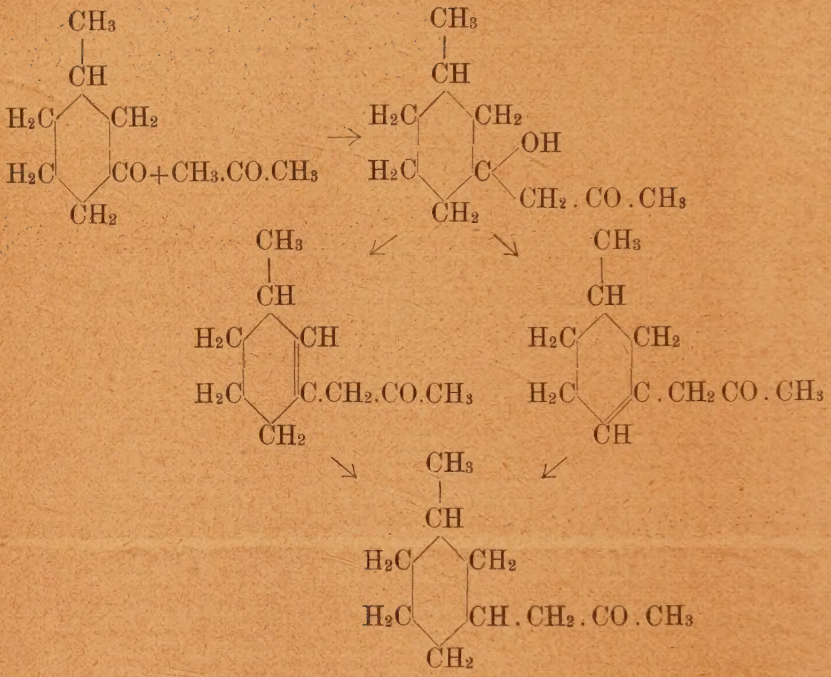
Das Methyl-(1)-cyklohexanon-(3) ist infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit schon in vielen Fällen Ausgangsmaterial in der Terpen-, Terpenalkohol- und Terpenketonreihe geworden. Ich möchte in dieser Beziehung besonders verweisen auf folgende drei Synthesen:

1. Darstellung von Oxyestern[1])

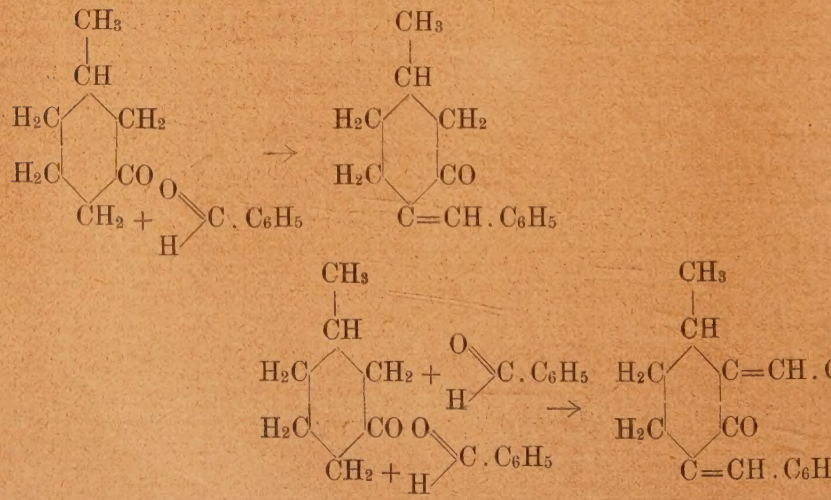


2) Addition von Aceton[2]):

1) Wallach, Terpene und Kampfer S. 451; Ann. 360. 75.
2) Wallach und von Rechenberg, Ann. 394. 362.



3. Kondensation mit Aldehyden[1]):



1) Wallach, Terpene und Kampfer S. 105.

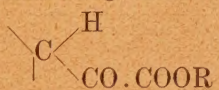
Diese Synthesen ließen sich bewirken durch die Reaktionsfähigkeit:

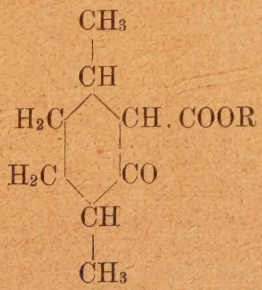
1. der Carbonylgruppe,
2. der beiden durch die Carbonylgruppe induzierten CH_2-Gruppen.

Die Aktivität dieser 3 Gruppen des Methyl-(1)-cyklohexanons (3) habe ich auch meiner Arbeit zugrunde gelegt. — Für meine Untersuchungen kam zunächst die Reaktionsfähigkeit des H der zur CH_3CH-Gruppe in o-Stellung befindlichen CH_2-Gruppe, sowie die des Carbonyls des Methylhexanons in Betracht.

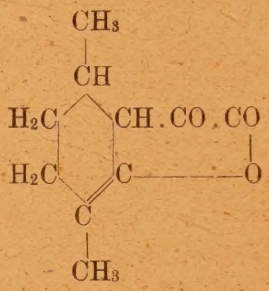
Als Ausgangsmaterial für diese Versuche nahm ich das nach Kötz und Bieber (Diss. Göttingen 1905) und Kötz und Blendermann (Diss. Göttingen 1913) aus dem optisch-aktiven Methyl-(1)-hexanon-(3) hergestellte Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3).

I. Reaktionsfähigkeit der CH_2-Gruppe (2) im Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3).

Hier trat zunächst die Frage in den Vordergrund, ob eine Überführung dieser Gruppe durch Oxalester in die Gruppe  möglich und ob durch Abspaltung von Kohlenoxyd der β-Carbonester: Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonester-(2)-

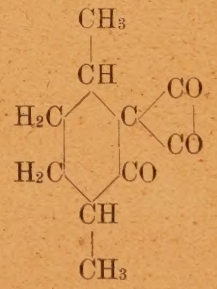


erhältlich ist, oder ob hier, wie beim Menthon, durch die Einvirkung des Oxalesters, mit der Bildung eines Lactons von der Form

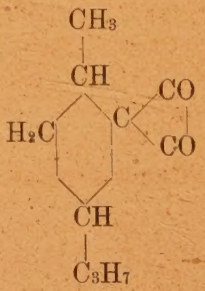


gerechnet werden muß.

Kötz und Bieber gelangten bei demselben Versuch zu einem kristallinischen Körper, dem sie die Konstitution eines Triketons beilegen [1]).

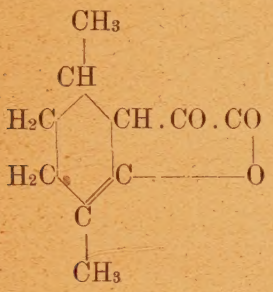


Ebenso erhielten Kötz und Hesse beim Menthon den entsprechenden kristallinischen Körper [2]).

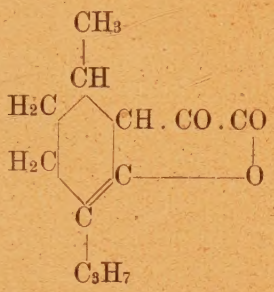


1) Diss. Göttingen 1905 S. 40. 2) Diss. Göttingen 1905 S. 55.

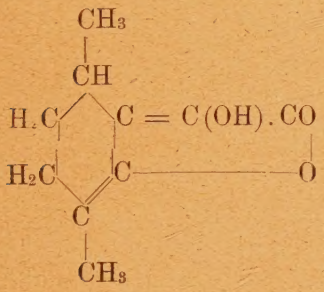
Durch spätere Arbeiten von Kötz und I. Meyer[1]) ist erwiesen, daß in den beiden vorliegenden Fällen die den Triketonen isomeren Lactone



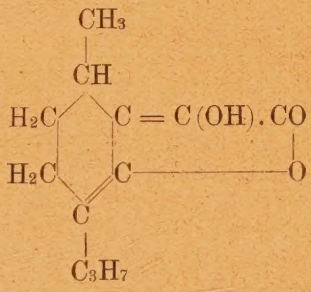
und



bezw. deren Enolformen

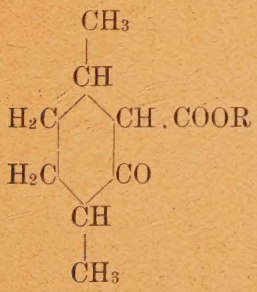


und

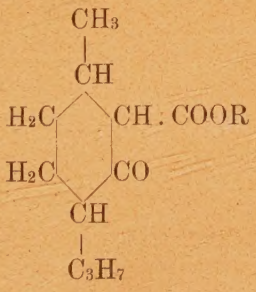


erhalten werden.

Die gesuchten β-Carbonester



und



1) Diss. Göttingen 1913 S. 43.

konnten von Kötz und Bieber bezw. von Kötz und Hesse nur in Spuren nachgewiesen werden.

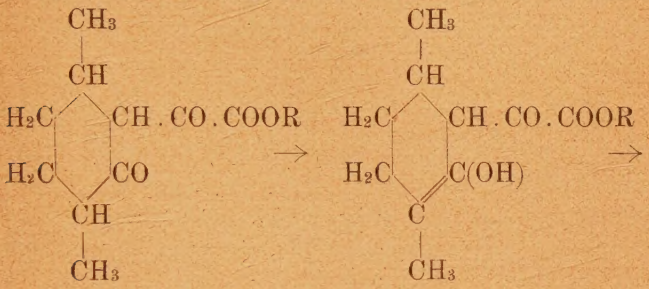
Das Ergebnis meiner Versuche stellte die Bildung des Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonesters-(2) fest. Diese verschiedenen Resultate berechtigen zu dem Schluß, daß Oxalester auf das Dimethylcyklohexanon in zwei verschiedenen Richtungen einwirken kann.

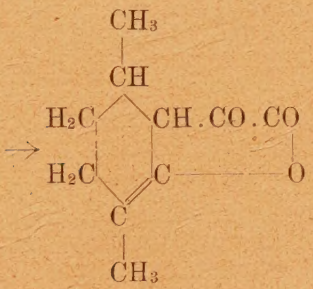
Kötz und Bieber sowohl wie Kötz und Hesse brachten das aus der Kondensation des Ketons mit Oxalester durch in Alkohol gelöstes Natriumalkoholat erhaltene Produkt durch längeres Stehen zum Kristallisieren und lösten dann den Kristallbrei in Wasser. Bei der weiteren Verarbeitung: Ansäuren, Ausäthern, Trocknen und Destillieren, erhielten Kötz und Bieber, die vom Dimethylhexanon ausgegangen waren, im Vakuum bei 100° das kristallinische Lacton (Triketon), während der entsprechende Körper beim Menthon bei Kötz und Hesse sich schon beim Ansäuren der wässerigen Lösung des Kristallbreies bildete und nur noch einer Reinigung durch Äther bedurfte.

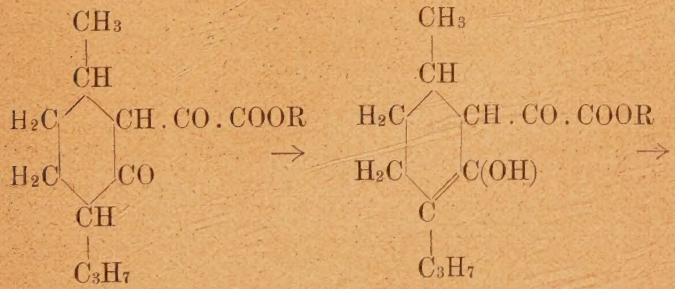
Meine Versuche wurden abweichend hiervon — nach der von Kötz und Hesse[1]) für die Darstellung des Methylhexanonoxalesters und Methylhexanoncarbonesters angewendeten Methode — derart durchgeführt, daß das aus der Kondensation des Ketons mit Oxalester durch in Alkohol gelöstes Natriumalkoholat erhaltene, leichtflüssige Produkt nach einstündigem Stehen langsam, unter ständigem Schütteln, in die vierfache Menge schwach angesäuerten Eiswassers eingetragen wurde, wodurch eine Kristallbildung überhaupt nicht eintrat.

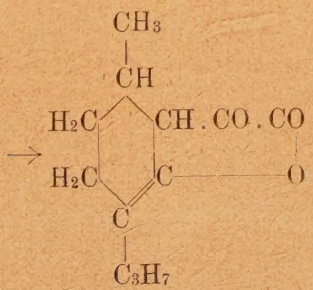
1) Diss. Göttingen 1905 S. 34 und 42.

Es scheint hiernach mit der Kristallbildung des Kondensationsproduktes eine zweite, innere Kondensation einzutreten, bei welcher der vorliegende Oxalester des Ketons in seiner Enolform reagiert, ein Lacton liefert und damit die Bildung des β-Carbonesters verhindert.







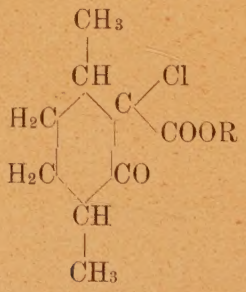


Diese 2. innere Kondensation dürfte durch die baldige Lösung des ersten Kondensationsproduktes in viel angesäuertem Eiswasser verhindert werden, sodaß auf diesem Wege die Bildung eines Lactons vermieden und damit die Entstehung des β-Carbonesters möglich gemacht wird.

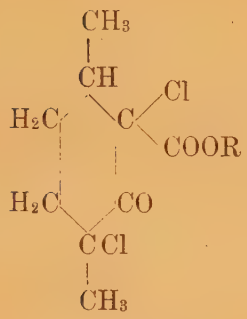
Anmerkung: Bei der Herstellung des Monomethyl-(1)-cyklohexanon-(3)carbonesters-(4) habe ich auch feststellen können, daß die Ausbeute wesentlich zurückgeht, wenn man das erste Kondensationsprodukt, statt es bald weiter zu verarbeiten, durch längeres Stehenlassen kristallisieren läßt, und erst dann zur Weiterverarbeitung wieder auflöst. Es wird auch hier die Kristallisation eine zweite Kondensation hervorgerufen haben, deren Produkt dann die Ausbeute an β-Carbonester um die entsprechende Menge gemindert hat.

Der Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonester-(2) wurde nunmehr auf sein Verhalten gegen Chlor untersucht.

Hier entstand nicht, wie erwartet wurde, eine Monochlorverbindung,

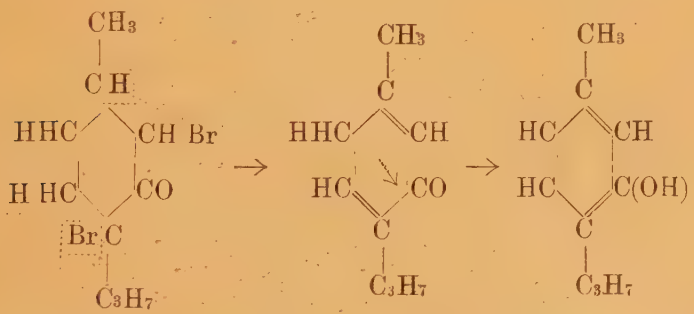


sondern die Chlorierung ging weiter, und es resultierte eine Dichlor-



und eine Trichlorverbindung.

Diese Erscheinung steht in Parallele mit der Bromierung des Menthons, wie aus der Bildung des Thymols durch Abspaltung zweier Moleküle HBr hervorgeht:



Auch Wallach erhielt aus Methyl-(1)-cyklohexanon-(3) ein Tribromid[1]).

Die Versuche zur Darstellung der Säure des Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonesters[2]) führten zu keinem Ergebnis, und ebenso wenig gelang die Darstellung des Hydrazons mittels Diazobenzolchloridlösung nach Dieckmann[2]).

1) Wallach, Terpene und Kampfer S. 440; Ber. 32, 3340.
2) Ann. 317, 63.

Beides dürfte an der zu leichten Verseifbarkeit des Esters und seiner Hydrolyse zum Ausgangsketon liegen

II. Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe im Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3).

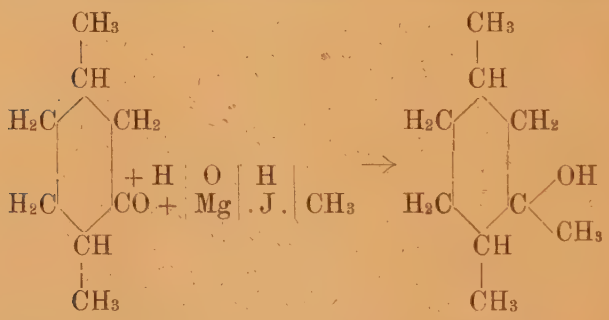
Zunächst kam es mir darauf an, die Fähigkeit des Carbonyls,

sein C-Atom mit C,
sein O-Atom mit H

zu verbinden, festzustellen.

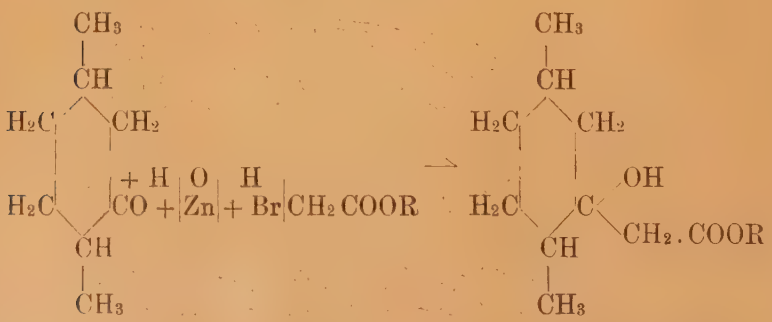
Hier ergab:

1. Die Einwirkung von $Mg.J.CH_3$ nach Grignard:



einen Trimethylalkohol, das Trimethyl-(1.3.4)-cyklohexanol-(3).

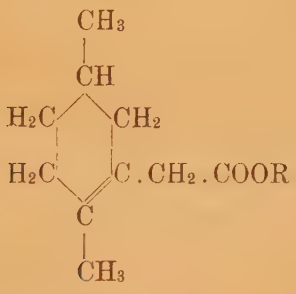
2. Die Einwirkung von $Zn + BrCH_2.COOR$ nach Reformatzky-Wallach



einen Dimethyloxyester, den Dimethyl-(1.4)-cyklohexanol-(3)-essigester-(3).

Da diese Ester gewöhnlich schon mehr oder weniger leicht H_2O abgeben und zum Teil in ungesättigte Ester übergehen [1]), so konnte der Dimethylcyklohexanolessigester nicht rein isoliert werden; er wurde daher gleich nach Wallach, Ann. 314, 153, mittels Kaliumbisulfat entwässert.

Es resultierte gemäß Wallach, Ann. 365, 256,



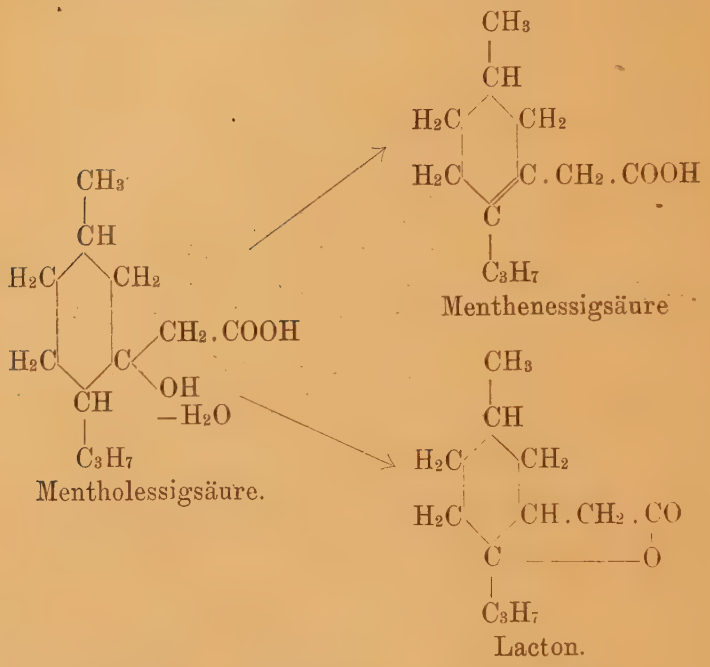
Dimethyl-(1.4)-cyklohexen-(3)-essigester(3).

Hierbei bildete sich durch Erhitzen auf 161—167° in großen Mengen ein festes Nebenprodukt. Bei Anwendung geringerer Hitze (150—155°) zeigte sich dieser feste Körper dagegen nicht.

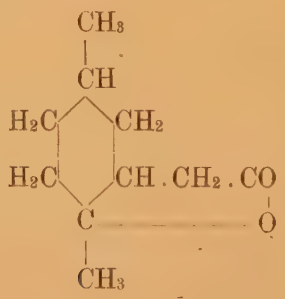
Auch Wallach erhielt bei der Überführung der Mentholessigsäure in Menthenessigsäure ein Nebenprodukt [2]) und konnte feststellen, daß derartige Körper bei der inneren Kondensation solcher Oxyverbindungen dann auftreten, wenn die Aethylenbindung sich schon ursprünglich im Kern befindet oder leicht dahin verlegt [3]).

1) Wallach, Ann. 360, 30.
2) Ann. 353, 315; Wallach, Terpene und Kampfer S. 149.
3) Ann. 360, 33.

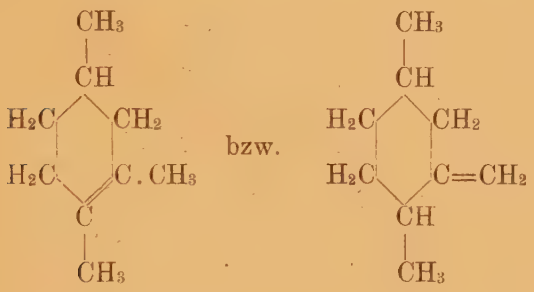
Wallach identifizierte diese Körper als Lactone



Da bei meinen Versuchen für die Überführung der Dimethylhexanonessigesters in den Dimethylhexenessigester fast dieselben Bedingungen vorlagen, so war anzunehmen, daß der erhaltene feste Körper ebenfalls ein Lacton war, und zwar von der Form:



Die Analysen ergaben jedoch hierfür einen wesentlich zu hohen C-Gehalt (+ 12 %) und ließen die Annahme zu, daß außer H_2O, infolge der angewendeten größeren Hitze beim Entwässern mit $\begin{matrix}K\\H\end{matrix}SO_4$, auch gleichzeitig CO_2-Abspaltung stattgehabt hatte, sodaß auf das Vorliegen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes C_9H_{16} etwa von der Form



geschlossen werden mußte.

Die Molekulargewichtsbestimmung des mir vorliegenden Körpers wies auf ein Polymerisationsprodukt von der Form $(C_9H_{16})_4$ hin.

Für einen solchen Körper war allerdings der bei der Analyse gefundene C-Gehalt zu niedrig (− 2,45 %), der H-Gehalt zu hoch (+ 1,25 %).

Es läßt sich nun hier die Annahme nicht ganz von der Hand weisen, daß der ungesättigte Körper sich an der Luft oxydierte, eine Erscheinung, welche auch Meerwein bei der Kondensation von Crotoxaldehyd mit Aceton beobachtete.

Das auf diesem Wege von ihm hergestellte Sorbinsäuremethylketon $CH_3 . CH=CH . CH=CH . CO\,CH_3$ nahm

an der Luft sehr leicht O auf, weshalb sein C-Gehalt stets zu gering gefunden wurde. Die gleiche Erscheinung wurde von zahlreichen Forschern bei der Analyse ungesättigter Ketone beobachtet [1]).

Schließlich dürfte es auch möglich sein, daß der Körper H_2O aufgenommen hat.

Hiermit ließe sich aber nur der zu geringe C-Gehalt erklären, der H-Gehalt hätte dagegen beim Vorliegen eines verunreinigten Kohlenwasserstoffes zu niedrig und nicht 1,25 % zu hoch ausfallen müssen.

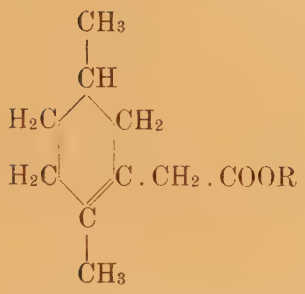
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe der oben angegebenen Form sind von Wallach in großer Zahl dargestellt worden [2]). Er erhielt sie aus den Oxyestern, nachdem er diese in ungesättigte Ester übergeführt hatte, durch CO_2-Abspaltung aus den betreffenden Säuren.

Trifft die oben gemachte Annahme zu, hat wirklich C_9H_{16} vorgelegen, so wäre damit die Darstellung solcher ungesättigter Kohlenwasserstoffe, allerdings in Form von Polymeren direkt aus den Oxyestern ermöglicht, nach dem Ergebnis der Analysen ist aber die Frage der Identität des gefundenen Körpers noch nicht gelöst.

Der erhaltene ungesättigte Ester mit cyklischer Aethylenbindung, der Dimethyl-(1.4)-cyklohexen-(3)-essigester-(3)

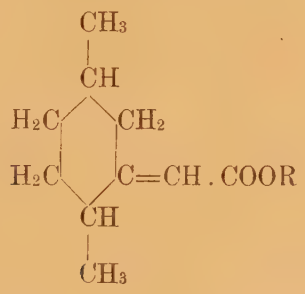
1) Ann. 358, 86.

2) Ann. 314, 160; 323, 135; 347, 316; 360, 28; Wallach, Terpene und Kampher S. 113.



ließ sich leicht zur Säure verseifen.

Die Entwässerung des Oxyesters, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, zu einem ungesättigten Ester mit semicyklischer Doppelbindung[1]):

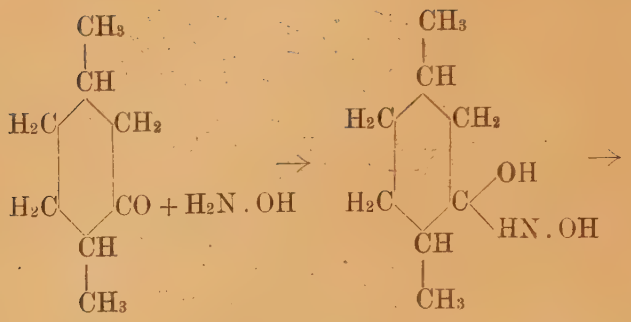


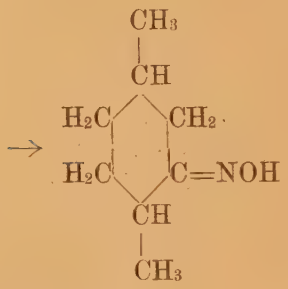
wollte nicht gelingen. —

Die weiteren Versuche erwiesen nun auch die Fähigkeit des C-Atoms der Carbonylgruppe des Dimethyl-(1.4)-cyklohexanons-(3), sich mit N oder H, des O-Atoms, sich mit H zu verbinden.

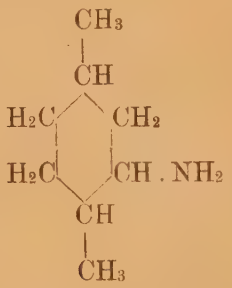
Das mittels H_2NOH aus dem Keton von Leser gewonnene Oxim[2])

1) Wallach Ann. 365, 256.
2) Bl. 3, XXV, 199 (1901).

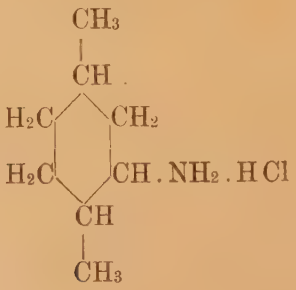




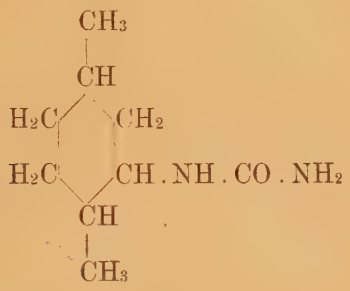
wurde reduziert zur Base:



die durch ihr salzsaures Salz,

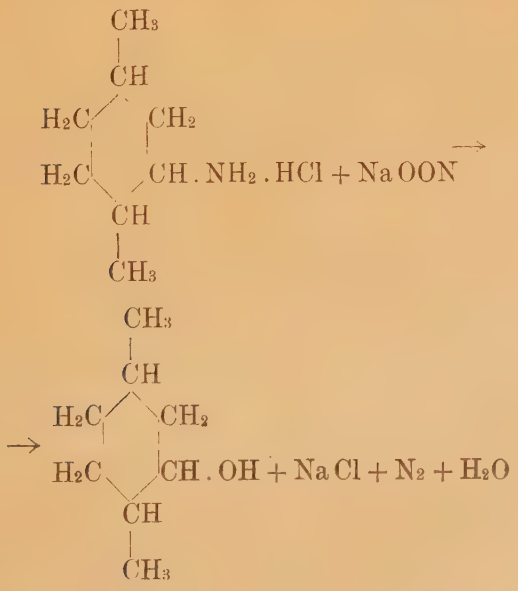


das sich aus dem Keton über das Oxim herstellen ließ, ohne daß letzteres aus seiner Lösung isoliert zu werden brauchte, sowie durch den Harnstoff:

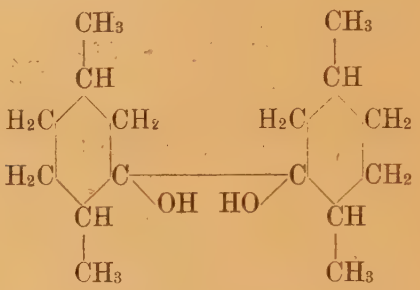


charakterisiert wurde.

Das salzsaure Salz erwies sich auch zur Gewinnung des optisch-aktiven Alkohols brauchbar:

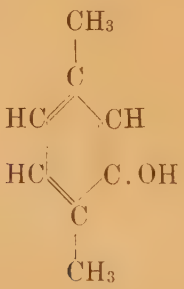


der durch direkte Reduktion des Ketons wegen der Pinakonbildung



bisher nicht einheitlich herstellbar war.

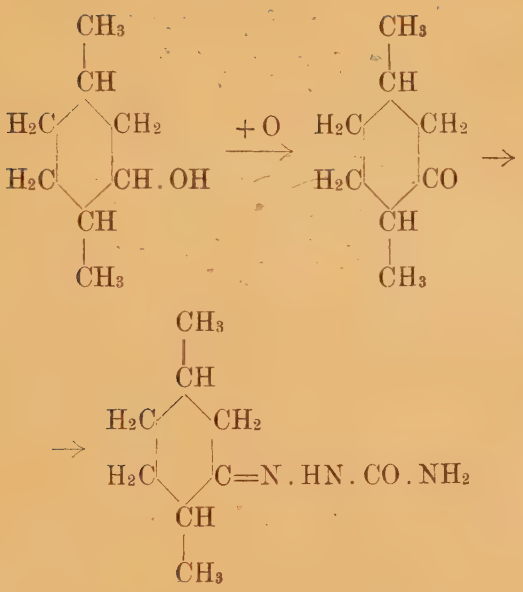
Die inaktive Form dieses Alkohols ist bereits von Sabatier[1]) durch Hydrierung des Dimethylphenols



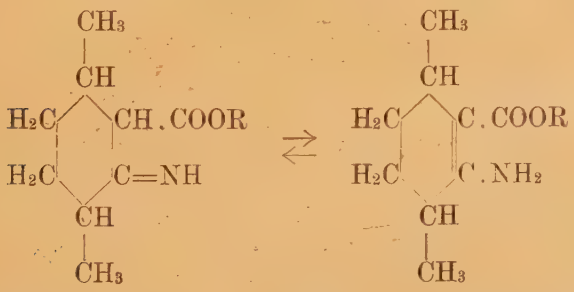
vermittels feinverteilten Nickels dargestellt worden.

Der Alkohol wurde durch Oxydation entsprechend der Überführung des Menthols in Menthon nach Beckmann[2]) wieder in das Keton umgesetzt und dieses durch sein Semicarbazon charakterisiert.

1) C. r. 142, 559; C. 1906. 1. 1249.
2) Ann. 250, 325.



Im Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonester-(2) gelang auch der Ersatz des O der Carbonylgruppe durch NH. Es resultierte der Tetrahydrodimethyl-(1.4)-anthranilsäureester:



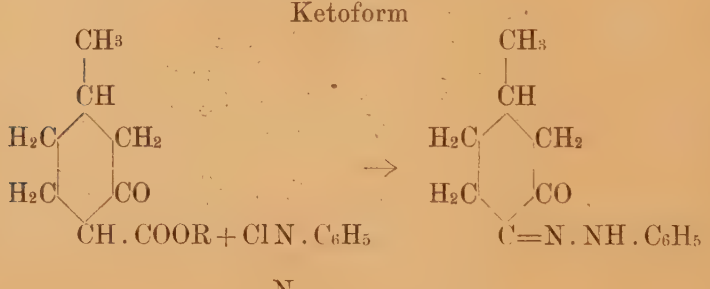
Es erübrigte nunmehr die Prüfung der Reaktionsfähigkeit der zur CH_3-CH-Gruppe in p-Stellung befindlichen CH_2-Gruppe 4 des Methyl-(1)-Cyklohexanons-(3).

III. Reaktionsfähigkeit der zur CH_3-CH = in P Stellung befindlichen CH_2-Gruppe 4 im Methyl-(1)-cyklohexanon-(3).

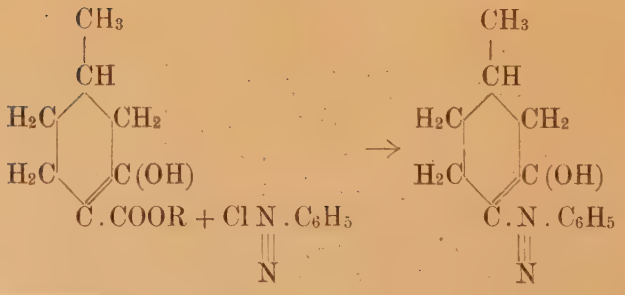
Für diese Arbeiten wurde als Ausgangsmaterial der Methyl-(1)-cyklohexanon-(3)-carbonester-(**4**) gewählt, um gleichzeitig die auf Seite 12 geäußerte Ansicht, daß das Mißlingen der Versuche zur Darstellung der Säure und des Hydrazons des **Di**methyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonesters-(**2**) der leichten Verseifbarkeit des Esters und seiner Hydrolyse zum Keton zuzuschieben sei, etwas mehr zu begründen.

Bei diesem Ester war es nun möglich, mittels Diazobenzolchloridlösung das Hydrazon darzustellen[1], und zwar in zwei desmotropen Formen

Ketoform



Enolform

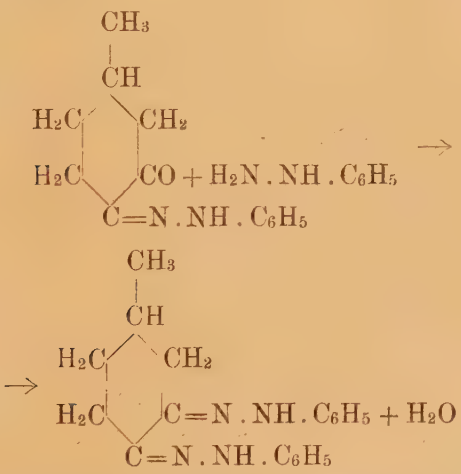


1) Dieckmann, Ann., 317, 63.

die sich durch ihre verschiedene Färbung und den Schmelzpunkt scharf von einander unterschieden.

Es gelang auch durch die Art des verwendeten Lösungsmittels eine Form in die andere umzusetzen. — Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung zu bringen mit der Darstellung des Methylphenylhydrazons des Kampfers durch Mario Betti. Auch dieser Körper wurde in zwei desmotropen. ineinander überführbaren Modifikationen erhalten[1]).

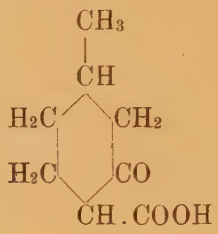
Des Weiteren konnte nach Dieckmann[2]) das Osazon dargestellt werden



Es wurden hier wieder zwei Formen isoliert — je nachdem das Keto- oder Enolprodukt als Ausgangsmaterial genommen wurde —, die sich aber sowohl in der Farbe wie in der Schmelzpunktsdifferenz nur wenig unterschieden, der Schmelzpunkt des Gemisches beider Formen wies aber auf ihre Identität hin. —

1) Ber. 32, 1995 und 1999; C. 1902, II, 210.
2) Ann. 317, 64.

Die Darstellung der Säure



war beim Methylcyklohexanoncarbonester ebenfalls möglich.

Zum Schluß wurde auch noch die Carbonylgruppe des Methylcyklohexanoncarbonesters untersucht. Dieselbe zeigte sich äußerst wenig reaktiv und trat dadurch in auffallenden Gegensatz zu der im m-Dimethylhexanon.

Die Heranbringung von

H an das O-Atom und von
C an das C-Atom

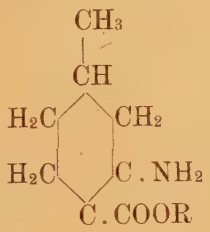
der Carbonylgruppe gelang nicht. Sowohl bei der Behandlung mit $MgJCH_3$ nach Grignard, wie mit $Zn + BrCH_2COOR$ nach Reformatzky-Wallach wurde das Ausgangsmaterial wieder zurückgewonnen.

Daß hierbei die β-Ketoncarbonester, die — wie nach Perkin die γ- und δ-Ketonester m- und p-Terpene[1]) geben — o-Terpene hätten bilden sollen, nicht in Reaktion traten, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sie in Enolform vorliegen.

Ebenso mißlang auch der Versuch zur Heranbringung von N an das C der Carbonylgruppe durch H_2NOH.

1) Confer. Aschan. S. 124.

also die Bildung eines Oxims. — Dies mußte überraschen, da es Kötz und Hesse[1]) gelungen ist, in der Form des Anthranilsäuresters

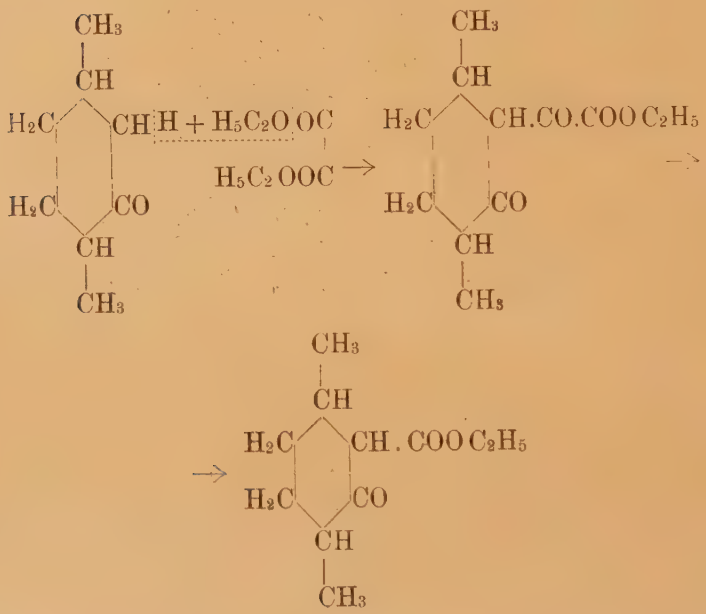


eine Verbindung dieses C mit N zu bewirken.

1) Diss. Göttingen, 1905, S. 46.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Dimethyl-(1 . 4)-cyklohexanon 3 - carbonesters-(2).



Aus 254 ccm absolutem Alkohol und 12,5 g Na wurde Natriumäthylat hergestellt und dies unter starker

Kühlung während $^1/_3$ Stunde in ein Gemisch von 70 g Dimethylhexanon (1 Molek.) und 82 g Oxalester (1 Molek.) eingetragen und eine Stunde sich selbst überlassen.

Das so gebildete Natriumsalz wurde zersetzt durch langsames und unter ständigem Schütteln erfolgendes Eintragen in eine Mischung von 33 g konz. H_2SO_4 in $^1/_2$ lt H_2O und 1 kg oberflächlich gereinigten Eises.

Die gesamte Flüssigkeit wurde durch eine Nutsche gesogen.

Nach 24stündigem Stehen hatte sich auf dem Grunde ein schweres, orangefarbiges Öl gebildet. Die oberhalb befindliche, wasserklare Flüssigkeit wurde abgegossen, das Öl mit Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Abspaltung des CO viermal mit starker Flamme unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei eine nicht unbedeutende Verharzung eintrat.

Ein kristallinischer Körper vom Charakter eines Lactons (Triketons), wie ihn Kötz und Bieber[1]) fanden, bildete sich nicht.

Bei der nach Entfernung des CO noch einmal unter gewöhnlichem Druck erfolgenden Destillation wurden zwei Fraktionen aufgefangen.

Die erste mit einem Sdp. von 174—187° bildete ein wasserklares Öl (22 g), die zweite mit einem Sdp. von 187—240° ein schwach gelbliches Öl (25,5 g). Beide ergaben mit $FeCl_3$ Violettfärbung. Die Prüfung auf Oxalester zeigte, daß die erste Fraktion hiervon nicht frei war, worauf der Sdp. auch schließen ließ (Oxalsäureäthylester Sdp. 186,1°).

Die zweite Fraktion war frei von Oxalester.

1) Diss. Göttingen 1905 S. 40.

Diese wurde im Vakuum destilliert.

Sdp. unter 12 mm Druck 135—140°.

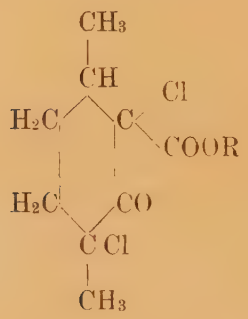
Ausbeute 20 g = 19,8 % der Theorie.

Analyse: 0,2291 g Substanz gaben 0,5582 CO_2 und 0,1554 H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{18}O_3$	66,62 % C	9,155 % H
Gefunden:	66,45 % C	8,945 % H.

Darstellung der Chlorderivate des Dimethylcyklohexanoncarbonesters.

Dichlorderivat.



In 6,0 g des Esters in einem Fraktionierkolben, wurde unter Eiskühlung bei zerstreutem Licht langsam ein trockener Chlorstrom geleitet.

Die Flüssigkeit nahm zuerst eine rotbraune, dann allmählich eine gelbgrüne Färbung an.

Nach sechsstündigem Chlorieren fand zur Entfernung des gelösten Salzsäuregases ein Einleiten von trockener CO_2 statt, wobei fast völlige Entfärbung eintrat.

Bei der nun folgenden Destillation im Vakuum ging

unter 12 mm Druck bei 140—145° ein dickes, wasserklares Öl über.

Ausbeute nahezu quantitativ.

Analyse 1: 0,2483 g Substanz gaben 0,4488 CO_2 und 0,1350 H_2O.

Analyse 2: 0,1523 g Substanz gaben 0,1615 AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3Cl_2$: 49,43 % C 6,04 % H 26,55 % Cl.

Gefunden 1: 49,29 % C 6,08 % H

Gefunden 2: 26,17 % Cl.

Trichlorderivat.

10 g des Esters wurden unter Wasserkühlung, bei Sonnenlicht wie vorstehend behandelt. Nach sechsstündigem Chlorieren war eine Gewichtszunahme von etwa 6 g eingetreten.

Sdp. unter 12 mm Druck 160—165°.

Ausbeute nahezu quantitativ.

Analyse 1: 0,2256 g Substanz gaben 0,3575 CO_2 und 0,0953 H_2O.

Analyse 2: 0,1876 g Substanz gaben 0,2663 AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3Cl_3$: 43,79 % C 5,02 % H 35,28 % Cl.

Gefunden 1: 43,78 % C 4,73 % H

Gefunden 2: 35,10 % Cl.

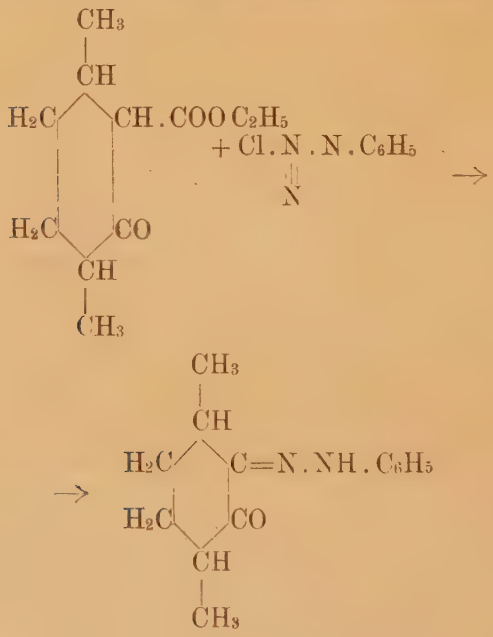
Versuch zur Darstellung der Dimethyl-1.4-cyklohexanon-(3)-carbonsäure-(2).

Aus 5 g Dimethylcyklohexanoncarbonester, durch dreitägiges Schütteln mit fünfprozentiger Natronlauge

verseift, wurde nach Entfernung der noch vorhandenen öligen Bestandteile durch Ausäthern die Säure mittels H_2SO_4 in Freiheit zu setzen versucht. Es trat aber nur eine Trübung der Flüssigkeit ein. Ein fester Körper bildete sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht.

Bei Wiederholung des Versuchs mit milderen Verseifungsmitteln, wie schwächere Kalilauge oder Sodalösung, trat dieselbe Erscheinung ein. Es zeigte sich aber stets ein starker Geruch nach Keton, der den Schluß zuließ, daß durch Hydrolyse Rückbildung des Dimethylcyklohexanons stattgefunden hatte.

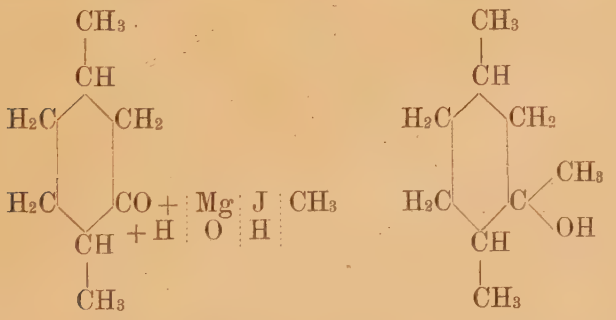
Versuch zur Darstellung des Phenylhydrazons des Dimethyl-1.4-cykloxenanons-3-carbonesters-(2).



5 g des Dimethylcyklohexanoncarbonesters wurden wie bei dem vorhergehenden Versuch verseift und die alkalische Flüssigkeit dann durch Ausschütteln mit Äther von indifferenten Verbindungen befreit. Hierauf wurde das Verseifungsprodukt mit H_2SO_4 angesäuert und unter Kühlung mit 3,5 g Diazobenzolchloridlösung (1 Molek.) versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel und schied auf Zusatz überschüssigen, festen, feingepulverten Natriumacetats auf der Oberfläche eine tief dunkelrote, harzige Masse ab. Ein Niederschlag, wie ihn Dieckmann bei anderen cyklischen β-Ketocarbonestern erhalten hat[1]), zeigte sich nicht.

Auch bei der Verwendung milderer Verseifungsmittel trat bei der weiteren Behandlung, in gleicher Weise wie oben angegeben, Verharzung ein.

Darstellung des Trimethyl-(1.3.4)-cyklohexanols-3.



Zu 5 g Mg Spähnen ($^1/_5$ Molek.) in 60 ccm völlig trockenem Äther wurden 28,5 g JCH_3 ($^1/_5$ Molek.) mit

1) Ann. 317, 63.

dem gleichen Volumen trockenen Äther verdünnt, langsam eingetropft.

Zur Beendigung der Reaktion fand ein $^1/_2$stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler statt.

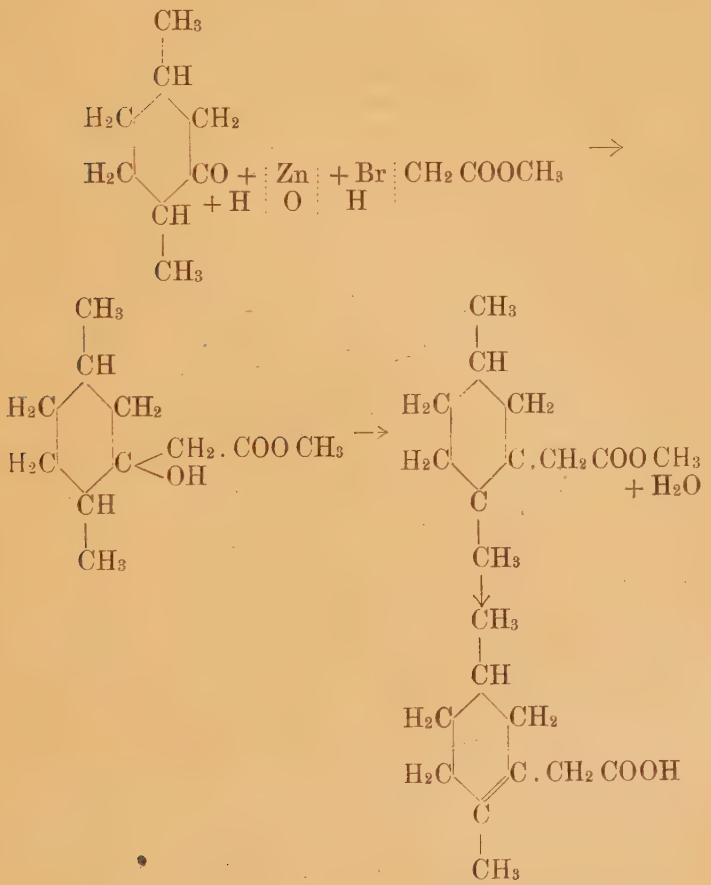
Nach dem Erkalten der Mischung wurden 15,75 g Dimethylcyklohexanon ($^1/_8$ Molek.) mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, ganz langsam zugetropft, wobei die Reaktion anfangs stürmisch verlief. — Zur vollständigen Umsetzung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Nunmehr im Dampfstrom destilliert, ging ein farbloses Öl über, das mit Äther aufgenommen, nach dem Trocknen im Vakuum destilliert wurde.

Siedepunkt 167—172°. Ausbeute 10,75 g = 60 % der Theorie.

Analyse: 0,1617 g Substanz gaben 0,4521 CO_2 und 0,1807 H_2O.

Berechnet auf $C_9H_{18}O$:	76,00 % C	12,70 % H.
Gefunden:	76,25 % C	12,50 % H.

Darstellung des Dimethyl-1.4)-cyklohexanol-3)-essigesters-3) des Dimethyl-(1,4)-cyklohexen(⊿3.)-essigesters(3 und der Dimethyl-(1.4)-cyklohexen-(⊿3.)-essigsäure(3).



25,2 g Dimethylhexanon (1/5 Molek.) und 35 g Bromessigester (1/5 Molek. — berechnet 30,58 g) wurden in dem vierfachen Volumen Benzol gelöst, auf dem Drahtnetz

am Rückflußkühler unter allmählicher Zugabe von $\frac{1}{4}$ Molek. der auf 1 Atom Zn berechneten Menge Zn-Spähnen erhitzt.

Nachdem die Reaktion in Gang gekommen war, konnte die Flamme entfernt werden. Die Zn-Spähne — 13 g — wurden bis auf einen kleinen Rest gelöst. Die noch heiße Masse wurde in 200 ccm verdünnte H_2SO_4 gegeben, kräftig durchgeschüttelt und das sich bildende Öl nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen und über $CaCl_2$ getrocknet.

Die Destillation im Vakuum ergab ein bei 114 –116° unter 12 mm Druck siedendes Produkt.

Ausbeute 23,5 g = 57 % der Theorie.

Da der erhaltene Oxyester nach Wallach als völlig rein nicht anzusprechen war, sondern schon Teile des ungesättigten Esters enthielt, fand eine Verseifung desselben nicht statt, sondern gleich die Weiterbehandlung zur Wasserabspaltung [1]).

Hierzu wurden 12,5 g des Oxyesters mit 50 g frischgeschmolzenem, feingepulvertem $\frac{K}{H}SO_4$ im Paraffinbade am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt, und zwar bei einem ersten Versuch auf 161—167°, bei einem zweiten auf 150—155°. Die Flüssigkeit kam hierbei ins Sieden. Nach dem Erkalten wurde durch die mit H_2O versetzte Masse Wasserdampf geblasen. Es ging ein leichtes, wasserklares Öl über. Zum Schluß der Destillation zeigte sich bei dem unter größerer Hitze ausgeführten Versuch noch ein fester Körper, von dem geringe Teile mit übergingen, dessen Hauptmasse jedoch im Destillierkolben zurückblieb.

1) Ann. 314, 150; 360, 30.

Bei der Anwendung geringerer Hitze zeigte sich dieser Körper nicht, die im Destillierkolben zurückgebliebene Flüssigkeit ergab beim Verdampfen nur eine geringe Menge eines braunen, harzigen Öls.

Das übergegangene leichte, wasserklare Öl wurde mit Äther aufgenommen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert.

Sdp. unter 12 mm Druck 94—96°.

Anal. 1:	0,2223 g Subst. gaben	0,5802 CO_2 u.	0,1926 H_2O
„ 2:	0,1809 g „ „	0,4700 „	0,1568 „
„ 3:	0,1763 g „ „	0,4582 „	0,1510 „
„ 4:	0,2065 g „ „	0,5386 „	0,1832 „

Berechnet auf $C_{11}H_{18}O_2$:	72,47 % C	9,96 % H
Gefunden 1:	71,18 „	9,69 „
„ 2:	70,85 „	9,70 „
„ 3:	70,88 „	9,58 „
„ 4:	71,135 „	9,925 „

Der Ester lag also noch nicht rein vor, obwohl die Entfärbung des Produktes durch alkalische K Mn O_4-Lösung auf eine ungesättigte Verbindung hinwies. Dieselbe enthielt wahrscheinlich noch Spuren des bei der Wasserdampfdestillation festgestellten festen Körpers oder noch solche des Oxyesters, wie dies auch von Wallach und Schellak bei der Darstellung der Menthenessigsäure [1]) beobachtet wurde.

Der ungesättigte Ester wurde daher nach dem hier angewendeten Verfahren verseift und gereinigt.

Die Verseifung von 10 g Ester mit der doppelten Menge KOH-Lauge (1 : 1) erfolgte nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig.

1) Schellak, Diss. Göttingen, 1907, S. 28. 29: Wallach, Terpene und Kampfer S. 149.

Zur Reinigung wurde das Verseifungsprodukt mit Sodalösung geschüttelt, in welcher der bei der Wasserdampfdestillation gefundene Körper als unlöslich sich gezeigt hatte. Hierbei trat Trübung ein. Nach dem Ausäthern der ungelösten Teile und dem Freimachen der ungesättigten Säure mit H_2SO_4 wurde ausgeäthert, über $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei der Körper als ein wasserklares, fast geruchloses, sauer reagierendes und in NaOH lösliches Öl überging.

Sdp. unter 13 mm Druck 140—142°.

Anal. 1: 0,2047 g Subst. gaben 0,5342 CO_2 u. 0,1747 H_2O

Anal. 2: 0,1765 g „ „ 0,4607 „ 0,1510 „

Berechnet auf $C_{10}H_{16}O_2$:	71,37 % C	9,59 % H
Gefunden 1:	71,12 „	9,55 „
Gefunden 2:	71,19 „	9,57 „

Versuch der Identifizierung des bei der Darstellung des Dimethylcyklohexenessigesters aus dem Dimethylcyklohexanolessigester erhaltenen Nebenproduktes.

Der Wasserdampfdestillationsrückstand des mit $\begin{matrix}K\\H\end{matrix}SO_4$ entwässerten Dimethylcyklohexanolessigesters wurde abfiltriert und in heißem Alkohol gelöst. Hierbei blieb ein unlöslicher, öliger Rest, der beim Filtrieren schnell auf dem Filter erstarrte und sich in Äther löslich zeigte.

Sowohl aus der alkoholischen, wie aus der ätherischen Lösung ergab sich nach dem Verdunsten des Lö-

sungsmittels ein fester, weißer, paraffinartiger Körper. Beide zeigten nach dem Trocknen auf Thon wieder die Eigenschaften des Ursprungskörpers, waren also auch wieder zum Teil in heißem Alkohol, zum Teil in Äther löslich. — Nach wochenlangem Aufbewahren im evakuierten Exsikkator trat eine Gewichtsverminderung nicht ein.

Schmelzpunkt 48°.

Molekulargewicht: 0,1728 g in 17,5338 g Benzol ergaben Depression 0,105°.

Berechnet auf C_9H_{16}: 124 „ auf $(C_9H_{16})_4$: 496	}	Gefunden: 467

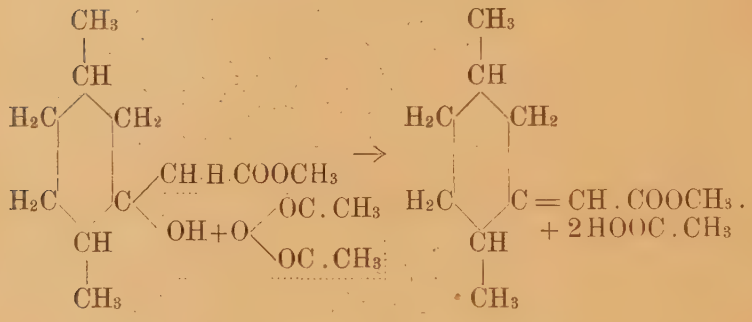
Anal. 1: 0,2422 g Subst. gaben 0,7420 CO_2 u. 0,3096 H_2O

Anal. 2: 0,1520 g „ „ 0,4644 „ „ 0,1931 „

Gefunden 1:	83,55 % C	14,30 % H
Gefunden 2:	83,31 „ „	14,21 „ „
Berechnet für ein Lacton $C_{10}H_{16}O_2$:	71,37 „ „	9,59 „ „
für einen ungesättigten, cyklischen Kohlenwasserstoff C_9H_{16} bezw. $(C_9H_{16})_4$	87,00 „ „	13,00 „ „
für einen Körper $(C_9H_{16})_4 + O$:	84,29 „ „	12,59 „ „
für einen Körper $(C_9H_{16})_4 + H_2O$:	83,96 „ „	12,92 „ „

Vorstehende Analysen und Berechnungen lassen zwar erkennen, daß der gefundene Körper einem ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Form $(C_9H_{16})_4$ nahekommt, seine völlige Identität mit demselben bleibt aber noch unerwiesen. —

Versuch zur Darstellung des Dimethylcyklohexenessigesters mit semicyklischer Aethylenbindung aus dem Dimethylcyklohexanolessigester.



12,5 g des Dimethylcyklohexanolessigesters wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 1 ½ Stunde am Rückflußkühler auf dem Babotrichter erhitzt und das erkaltete und in H_2O gegossene Gemisch im Dampfstrom destilliert. Hierbei ging ein helles Öl über, ein fester Körper zeigte sich nicht.

Nach dem Aufnehmen mit Äther und Trocknen wurde im Vakuum destilliert.

Sdp. unter 13 mm 128—132° — Ausbeute 5,2 g.

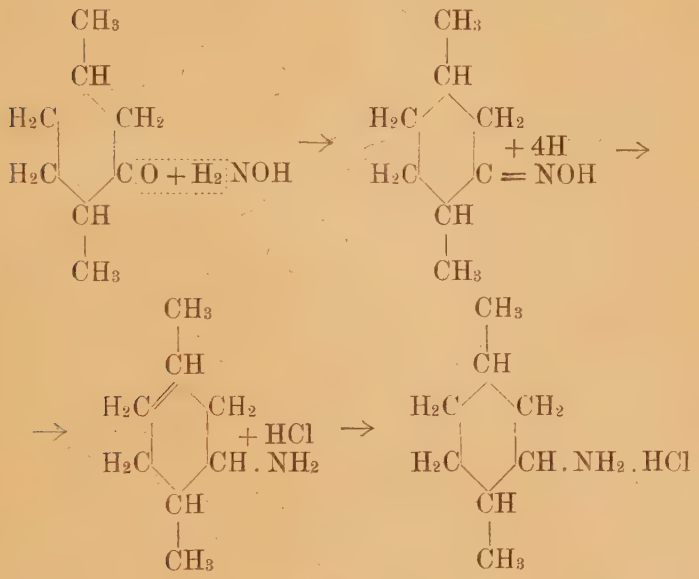
Anal. 1. 0,2299 g Subst. gaben 0,5432 CO_2 u. 0,1856 H_2O

„ 2. 0,2289 g „ „ 0,5362 „ 0,1880

Berechnet auf $C_{11}H_{18}O_2$:	72,47 % C	9,96 % H
Gefunden 1:	64,44 „ „	9,03 „ „
„ 2:	63,88 „ „	9,19 „ „

Eine Wiederholung des Versuchs ergab fast dasselbe Resultat. Die Darstellung des gesuchten Esters war somit auf diesem Wege nicht gelungen.

Darstellung des Dimethyl-(1.4-cyklohexylamin-(3) chlorhydrats und der freien Base.



Aus 15 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 1/2 Molek.), gelöst in 300 ccm absolut wasserfreiem Alkohol, wurde durch 6,0 g metallischem Na (1 Molek.), gelöst in 70 ccm gleichem Alkohol, das H_2NOH freigemacht und die filtrierte Lösung zu 20 g Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3) (1 Molek.) in 34 ccm absolut wasserfreiem Alkohol gegeben.

Nach 1 1/2 stündigem Erhitzen der Mischung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurden 64 g Na in kleinen Portionen in die siedende Flüssigkeit eingetragen. Der Ausscheidung von kristallinischem Natriumalkoholat wurde durch zeitweiliges Zugeben von wasserfreiem Alkohol — im ganzen 500 ccm — vorgebeugt.

Da die Base flüchtig ist, war der Rückflußkühler

mit einem, mit konzentrierter HCl beschickten Wallachschen Aufsatz versehen.

Nach Lösung des gesamten Natriums ward im Dampfstrom destilliert.

Zuerst geht fast nur Alkohol über. Sobald das Destillat eine Trübung zeigte, wurde die Vorlage gewechselt. Letztere ward, da die Base begierig CO_2 aus der Luft anzieht, mit einem Natronkalkrohr versehen und gekühlt.

Das gesamte Destillat wurde mit HCl angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Der äußerst hygroskopische Rückstand wurde aus Benzol, unter Absaugen im Exsikkator umkristallisiert und ergab ein schönes, weißes, aber immer noch stark hygroskopisches Salz. Smp. 172—173° — Ausbeute 20 g = 77% der Theorie.

Analyse: 0,2604 g Substanz gaben 0,2274 AgCl

Berechnet für $C_8H_{18}NCl$:	21,67% Cl
Gefunden:	21,38 „ „

Zur Darstellung der freien Base wurde das Chlorhydrat in der dreifachen Menge H_2O gelöst und mit konz. NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt.

Es schied sich ein Öl aus, daß mit Äther aufgenommen und über geschmolzenem KOH getrocknet wurde. Trotz 6maligen Ausätherns war durch den Geruch festzustellen, daß nicht unbedeutende Teile der Base von der alkalischen Flüssigkeit zurückgehalten wurden. Ebenso gingen beim Abdestillieren des Äthers Teile der Base mit dem Äther fort. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde im Vakuum im Wasserstoffstrom destilliert.

Unter 36 mm Druck und 70—75°,
bezw. 24 mm Druck und 65—70°
ging eine leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachgelblicher Färbung über.

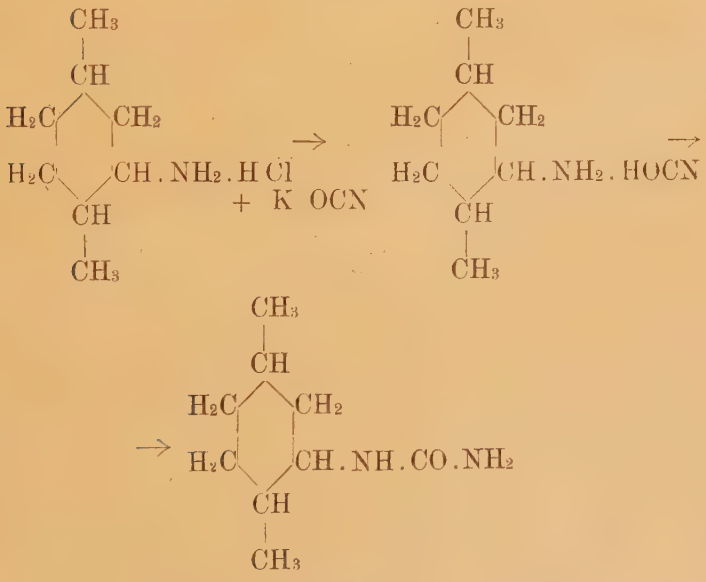
Eine genaue Feststellung des Sdp. war nicht möglich.

Ausbeute 12,5 g = 80,44 % der Theorie.

Anal. 1: 0,1746 g Subst. gaben 0,4838 CO_2 u. 0,2091 H_2O
„ 2: 0,1515 „ „ „ — — 15,6 ccm N
bei 22,5° u. 749 mm

Berechnet auf $C_{18}H_{17}N$	75,6 % C	13,4 % H	11,0 % N
Gefunden 1:	75,57 „ „	13,4 „ „	—
„ 2:	—	—	11,4 „ „

Darstellung des Carbamids des Dimethylcyklohexylamins.



3,3 g des Dimethylcyklohexylaminchlorhydrats (1 Molek.) und 5 g Kaliumcyanat (3 Molek) wurden, je in wenig H_2O gelöst, zusammengebracht und bis zum Auftreten einer Trübung auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine feste, kristallinische Masse ab, die abgesogen und auf Thon getrocknet wurde. Nochmaliges Erhitzen der Mutterlauge ergab noch eine weitere kleine Menge von Kristallen.

Das Produkt wurde aus 96 %igem Alkohol umkristallisiert.

Smp. 167°. Ausbeute 2,97 g = 86 % der Theorie.

Anal. 1: 0,1665 g Subst. gaben 0,3860 CO_2 u. 0,1570 H_2O

„ 2: 0,1516 g „ 22,6 ccm N bei 17° u. 740 mm

Berechnet auf $C_9H_{18}N_2O$:	63,48 % C	10,66 % H	16,46 % N
Gefunden 1:	63,23 „ „	10,55 „ „	—
„ 2:	—	—	16,75 „ „

Darstellung des Dimethyl-1.4)-cyklohexanols-(3 aus dem Dimethylcyklohexylamin.

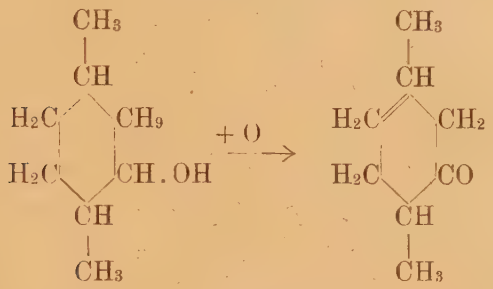
10,5 g Dimethylcyklohexylaminchlorhydrat (1 Molek.) wurden in 21 ccm H_2O gelöst und mit einer konz. Lösung von 5 g $NaNO_2$ (1 Molek. ber. 4,44 g) versetzt. Hierzu wurden einige Tropfen konz. HCl gegeben.

Die N-Entwicklung begann schon in der Kälte, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete sich eine dunkle Ölschicht. Beim Nachlassen der N-Bildung fand eine gelinde Erwärmung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler statt.

Sdp. bei 13 mm Druck 60°. — Ausbeute 6 g = 73 % der Theorie.

Anal.: 0,1220 g Subst. gaben 0.3345 CO_2 u. 0,1362 H_2O
Berechnet für $C_8H_{16}O$: 74,92 % C 12,59 % H
Gefunden: 74,78 „ „ 12,49 „ „

Darstellung des Dimethyl- 1 . 4 -cyklohexanons- 3) aus dem Dimethylcyklohexanol.



6 g Kaliumdichromat (1 Molek.), gelöst mit 5 g konz. H_2SO_4 (2,5 Molek.) in 30 ccm H_2O und auf 30° erwärmt, wurden in 3,7 g Dimethylcyklohexanol (1 ½ Molek.) gegeben, wobei oberflächlich eine tief schwarzbraune Färbung auftrat. Um die Oxydation sich vollziehen zu lassen, wurde tüchtig geschüttelt. Hierbei erwärmte sich die Flüssigkeit schnell und nahm durchgehend dunkelbraune Färbung und größere Konsistenz an. Allmählich trat Abkühlung ein, und es bildete sich auf der Flüssigkeit eine klare, braune Ölschicht, die mit Äther aufgenommen und mehrmals mit H_2O und verdünnter NaOH geschüttelt, ihre färbenden Beimischungen fast völlig verlor.

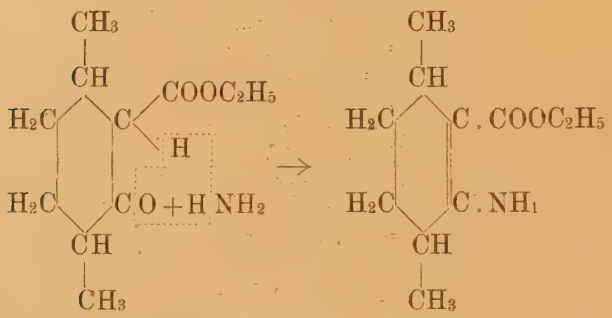
Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Öl entäthert und im Vakuum destilliert.

Sdp. unter 12 mm Druck 55—57°.

Der Smp. des aus Methylalkohol umkristallisierten

Semicarbazons lag. wie auch Leser gefunden. bei 176 bis 177°.

Darstellung des Dimethyl-(1.4-tetrahydroanthranilsäureesters aus dem Dimethyl-(1.4-cyklohexanon-(3-carbonester-(2).



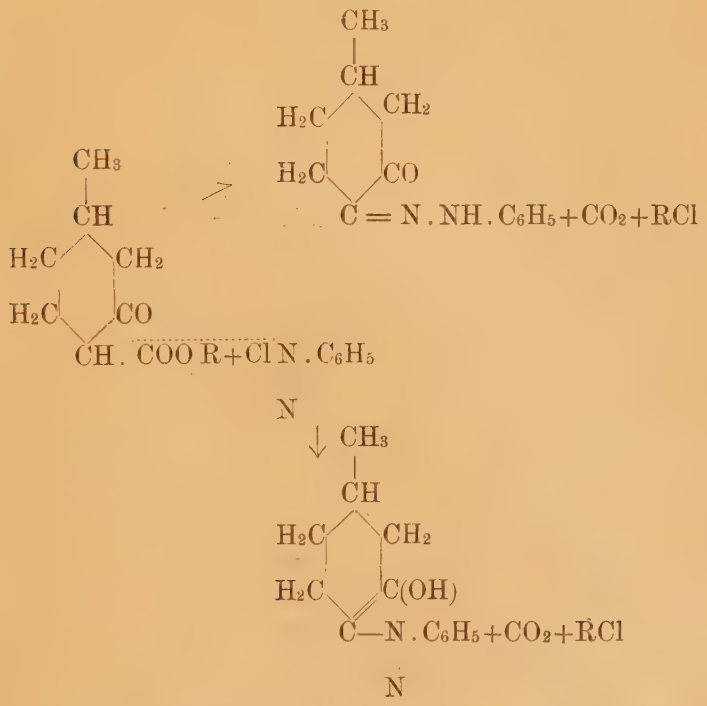
3 g des Dimethylcyklohexanoncarbonesters wurden mit wässerigem, konz. Ammoniak tüchtig geschüttelt. — Nach 2tägigem Stehen hatte sich ein weißer, amorpher Niederschlag gebildet. — Erst nach starker Verdünnung und erneutem Schütteln trat nach 24stündigem Stehen Kristallbildung ein.

Nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Umkristallisieren aus mäßig konz. heißem Methylalkohol ergaben sich große, wenig lichtdurchlässige, silberglänzende Kristalle in Blattform.

Ausbeute 1,7 g = 57% der Theorie.
Smp. 68°.
Anal. 1: 0,1707 g Subst. gab. 0,4190 CO_2 u. 0.1449 H_2O
„ 2: 0,1870 g „ „ — — 12,30 ccm N
bei 19° u. 750 mm corr. 739 mm
Berechnet auf $C_{11}H_{19}O_2N$: 66.95% C 9,71% H 7.01% N

Gefunden 1: 66,94% C 9,50% H —
„ 2: — — 7,31% N

Darstellung des Phenylhydrazons des Methyl-(1.cyklohexanon-(3)carbonesters-(4).



5 g des Methylcyklohexanoncarbonesters (1 Molek.) wurden in derselben Weise behandelt wie auf S. 31 angegeben. Die Diazobenzolchloridlösung betrug 3,8 g (1 Molek.). — Auf Hinzugeben dieser Lösung trat sofort unter CO_2-Entwicklung eine intensiv schwefelgelbe Färbung ein, die auf Zusatz von überschüssigem, festem, feingepulvertem Natriumacetat in orange überging. —

Nach einigem Stehen bildete sich auf der Oberfläche ein fester Körper von schwefelgelber Farbe. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon zeigte der Körper ziegelrote Färbung, jedoch waren in der Masse auch schwefelgelbe Teile erkennbar. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert wurde ein braunroter Körper erhalten, der ähnlich dem Helianthin an den der Luft ausgesetzt gewesenen Flächen metallischen Glanz aufwies.

Ausbeute 1,5 g = 27,3 % der Theorie.

Smp. 205°.

Aus 65 %iger Essigsäure umkristallisiert, ergab sich dagegen ein hell ziegelrot gefärbter Körper ohne metallischen Glanz.

Ausbeute etwa dieselbe wie vorstehend. Smp. 198°.

Wurde der aus Alkohol auskristallisierte Körper nunmehr aus Essigsäure umkristallisiert, so resultierte der zweite Körper, kristallisierte man diesen aus Alkohol um, so ergab sich wieder der erste.

Beide Körper lösten sich in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe und nahmen auf Zusatz von $FeCl_3$ weinrote Färbung an (Bülow'sche Reaktion)[1]).

1. Körper.

Anal. 1: 0,1961 g Subst. gab. 0,5199 CO_2 u. 0,1348 H_2O

„ 2: 0,1832 g „ „ 0,4794 „ „ 0,1258 „

„ 3: 0,2168 g „ „ „ — 25,6 ccm N

bei 19° u. 754,5 mm corr. 744,5 mm

Berechnet auf $C_{13}H_{16}ON_2$: 72,18 % C 7,46 % H 12,95 % N

Gefunden 1: 72,31 „ „ 7,66 „ „ —

„ 2: 71,93 „ „ 7,68 „ „ —

„ 3: — — 13,22 „ „

1) Ann. 236, 195. Ber. 35, 3684.

2. Körper.

Anal. 1: 0,1836 g Subst. gab. 0,4860 CO_2 u. 0,1243 H_2O

„ 2: 0,1519 g „ „ 0,4016 „ „ 0,1054 „

„ 3: 0,2714 g „ — — 29,8 ccm N

bei 13° u. 762 mm corr. 752 mm.

Berechnet auf $C_{13}H_{16}ON_2$: 72,18 % C 7,46 % H 12,95 % N

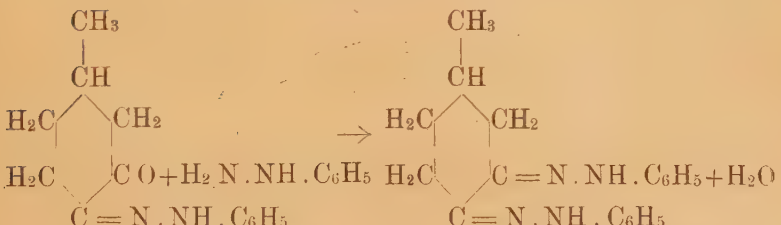
Gefunden 1: 72,19 „ „ 7,57 „ „ —

„ 2: 72,10 „ „ 7,76 „ „ —

„ 3: — — 12,95 „ „

Sonach dürften die gefundenen Körper isomer (desmotrop) sein und in Keto- und Enolform vorliegen.

Darstellung des Osazons des Methyl-(1)-cyklohexanons-(3).



0,5 g des Hydrazons der ersten Form (1 Molek.) und 0,3 g Phenylhydrazin (1 Molek.) wurden für sich in Alkohol gelöst, zusammengegeben und zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Trockne verdampft. wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

Der sich aus der braunroten Muttersubstanz ergebende neue Körper war hellgelb gefärbt.

Smp. 140°.

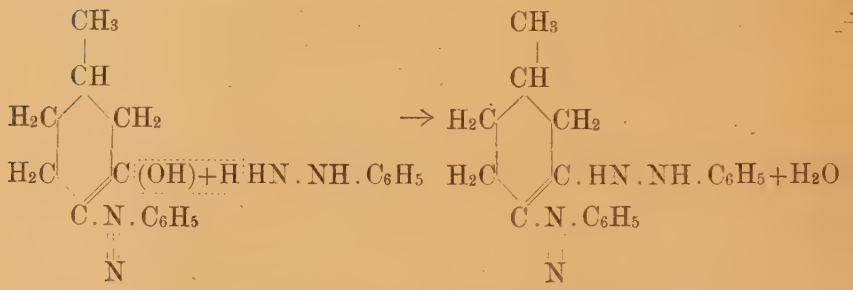
Anal. 1: 0,1428 g Subst. gab. 0,3908 CO_2 u. 0,0951 H_2O

„ 2: 0,1660 g „ „ — — 27 ccm N

bei 19° u. 755 mm corr. 745 mm

Berechnet auf $C_{19}H_{22}N_4$: 74,46 % C 7,24 % H 18,29 % N
Gefunden 1: 74,64 „ „ 7,45 „ „ —
„ 2: — — 18,05 „ „

Die zweite Form des Hydrazons wurde ebenso behandelt,



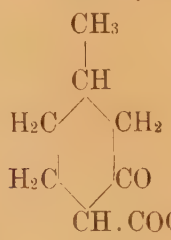
wie die erste, und ergab einen Körper von gelbbrauner Färbung.

Smp. 142°.

Das Gemisch des gelben und des gelbbraunen Körpers ergab eine Smp. von 140°.

Hiernach erscheint ein Vorliegen von zwei Osazonformen unwahrscheinlich, und dürfte die tiefere Färbung der zweiten Verbindung durch Verunreinigungen bedingt gewesen sein.

Darstellung der Methyl-(1)-cyklohexanon-(3)-carbonsäure-(4).



5 g des m. Methylcyklohexanoncarbonesters wurden durch 3tägiges Schütteln mit 5%iger Natronlauge (66 ccm) verseift. Die noch vorhandenen öligen Bestandteile wurden durch Äther entfernt.

Beim Neutralisieren mit konz. H_2SO_4 bildete sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein konsistenter gelber Belag. Derselbe wurde abfiltriert, nach dem Auswaschen in NH_4OH gelöst und mit HNO_3 neutralisiert. Die Flüssigkeit wurde nochmals filtriert und hierauf mit $AgNO_3$ versetzt.

Der sich bildende gelbliche Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit HCl keine weiße Trübung mehr zeigte, und alsdann im Dunkeln auf Thon im Exsikkator getrocknet.

Smp. 111° ohne Zersetzung.

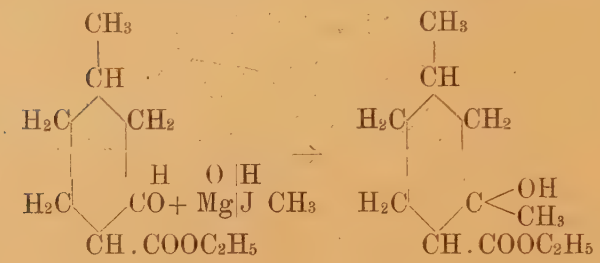
Anal. 1: 0,1882 g S. gab. 0,2534 CO_2 u. 0,0738 H_2O u. 0,0770 Ag

„ 2: 0,2189 g „ „ 0,2947 „ 0,0845 „ 0,0896 „

„ 3: 0,1843 g „ „ — — 0,0757 „

Berechnet auf $C_8H_{11}O_3Ag$:	36,51% C	4,18% H	41,05% Ag
Gefunden 1:	36,72 „ „	4,39 „ „	40,91 „ „
„ 2:	36,71 „ „	4,31 „ „	40,92 „ „
„ 3:	—	—	41,075 „ „

Einwirkung von $Mg.J.CH_3$ auf m-Methylcyklohexanoncarbonester nach Grignard.



23 g m-Methylcyklohexanoncarbonester ($^1/_8$ Molek.) in 60 ccm völlig trockenem Äther wurden in derselben Weise, wie auf Seite 31 angegeben, mit einer Lösung von 5,0 g Mg-Spähnen ($^1/_5$ Molek.) im gleichen Volumen trockenem Äther, und 28,5 g JCH_3 (1 5 Molek.) behandelt.

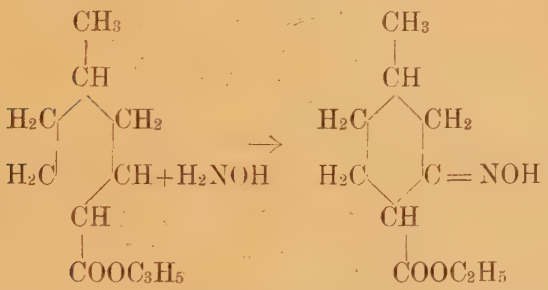
Es resultierte ein leichtflüssiges klares Öl, welches bei 10 mm Druck einen Sdp. von 110—115° besaß, mit $FeCl_3$ violette Färbung zeigte und sowohl mit NaOH wie mit NH_4OH ein Salz lieferte. Der Körper mußte daher als m-Methylcyklohexanoncarbonester angesprochen werden. Die Reaktion hatte also den gesuchten Alkohol nicht geliefert, sondern das Ausgangsmaterial zurückgegeben.

Einwirkung von Zink und Bromessigester auf den m-Methylcyklohexanoncarbonester nach Reformatzky-Wallach.

18,5 g m-Methylcyklohexanoncarbonester ($^1/_{10}$ Molek.) wurden mit 16,0 g Bromessigester ($^1/_{10}$ Molek. ber. 15,3 g) zusammen gegeben und, wie auf Seite 33

ausgeführt, in Benzollösung mit Zn-Spähnen — 6,6 g — in Reaktion gebracht. Das erhaltene Produkt ging bei der Destillation im Vakuum unter 10 mm Druck bei 110—120° als leichtflüssiges, wasserklares Öl über, welches in seinem Verhalten gegen $FeCl_3$, NaOH und NH_4OH wieder die Reaktionen des m-Methylcyklohexanoncarbonesters zeigte. Also auch in diesem Falle war der gesuchte Oxyester nicht entstanden und das Ausgangsmaterial wiederum zurückerhalten.

Einwirkung von H_2NOH auf m-Methylcyklohexanoncarbonester.

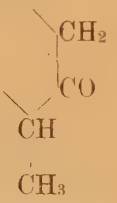


Aus 6 g Hydroxylaminchlorhydrat (1½ Molek. ber. 5,67 g), gelöst in 60 ccm Methylalkohol, wurde mittels 1,6 g metallischem Na (ber. 2,0 g) in 40 ccm Methylalkohol, das Hydroxylamin freigemacht und die filtrierte Flüssigkeit zu einer Lösung von 10 g m-Methylcyklohexanoncarbonester in 20 ccm Methylalkohol gegeben.

Eine Oximbildung trat nicht ein und war auch durch Zusatz von Eis, selbst bei längerem Stehen, nicht zu erzielen.

Zusammenfassung.

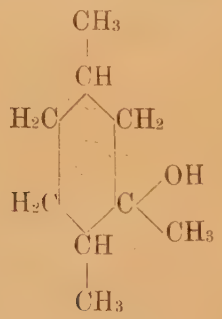
I. Die Gruppierung der Komponenten in der Form



lieferte aus dem Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)

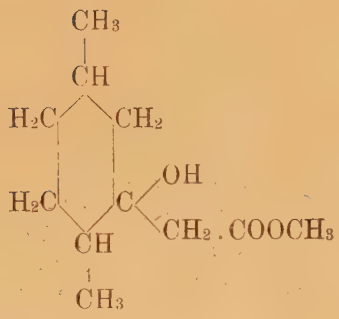
1. nach Grignard:

das Trimethyl-(1.3.4)-cyklohexanol-(3)

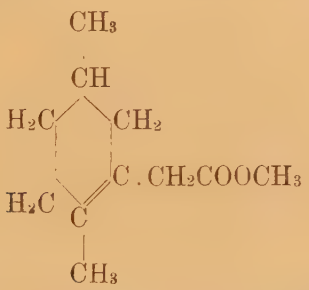


2. nach Reformatzky-Wallach:

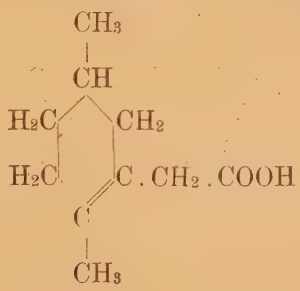
über den Dimethyl-(1.4)-cyklohexanol-(3)-essigester-(3)



und den Dimethyl-(1.4)-cyklohexen-(⊿3)-essigester-(3)



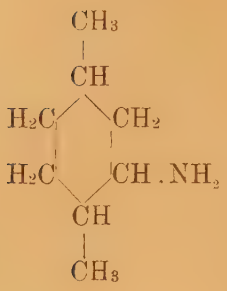
die Dimethyl-(1.4)-cyklohexen-(⊿3)-essigsäure-(3)



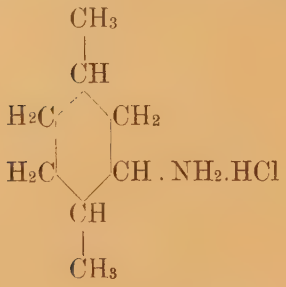
und ein Nebenprodukt, für das infolge Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $(C_9H_{16})_4$ wahrscheinlich ist:

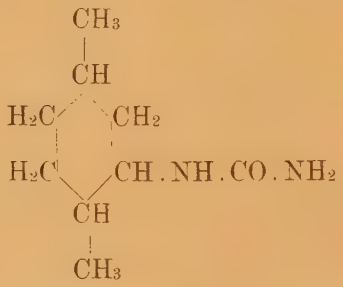
3. über sein Oxim

das Dimethyl-(1.4)-cyklohexylamin-(3)

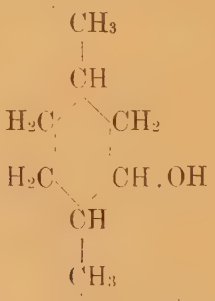


dessen salzsaures Salz und dessen Harnstoff

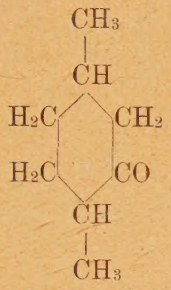




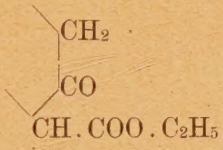
und weiter aus dem salzsauren Salz den aktiven Alkohol,



sowie aus diesem wieder das Ausgangsketon

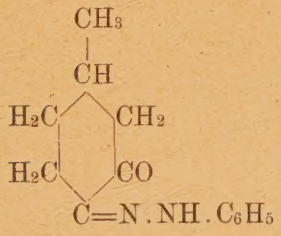


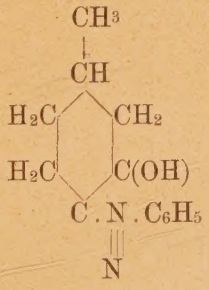
II. Der Ersatz der in 4-Stellung befindlichen CH_3-Gruppe des Dimethylketons durch die $COOC_2H_5$-Gruppe, also die Gruppierung der Komponenten in der Form



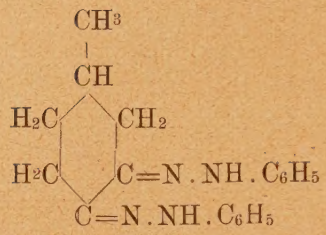
-Methyl-(1)-cyklohexanon-(3)-carbonester-(4)- verhinderte die unter 1, 2, und 3 angeführten Reaktionen, ermöglichte aber

4. die Bildung des Hydrazons in seiner Keto und Enolform



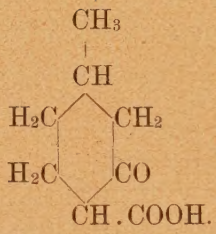


5. Die Darstellung des Osazons

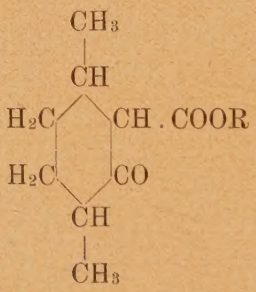


sowie

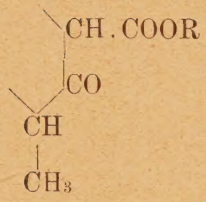
6. die der Säure



Aus dem Dimethylketon gelang außerdem die Darstellung des Dimethyl-(1.4)-cyklohexanon-(3)-carbonesters-(2)



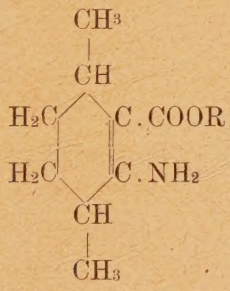
III. Die hierdurch erfolgte Einführung der COOR-Gruppe in die 2-Stellung des Dimethylketons, also die Gruppierung der Komponenten in der Form



verhinderte auch die Bildung der unter 4, 5 und 6 erhaltenen Körper, gestattete aber

7. die Chlorierung zu einem Dichlor- und Trichlorderivat und

8. die Darstellung des Anthranilsäureesters,



welche Kötz und Bieber[1]) bezw. Kötz und Hesse[2]) beim Methyl-(1)-cyklohexanon-(3)-carbonester-(4)- auch durchführen konnten.

1) Diss. Göttingen 1905 S. 42.
2) Diss. Göttingen 1905 S. 46.

Lebenslauf.

Als Sohn des Dr. med. Fritz Sauer wurde ich am 10. Juli 1855 zu Wustrow in Hannover geboren. Ich besuchte bis Ostern 1872 das Johanneum zu Lüneburg und wurde hierauf in das Kadettenhaus zu Dresden aufgenommen, welches ich Ostern 1874 als Portepeefähnrich verließ.

Im Oktober 1875 wurde ich zum Offizier befördert. In Folge eines schweren inneren Leidens, das mir die Militärdienstfähigkeit nahm, erbat ich im Dezember 1903 den Abschied.

Vom W. S. 1905/6 ab studierte ich, teils als Hörer, teils immatrikuliert, mit einer infolge Krankheit verursachten Unterbrechung von einem Semester, bis zu meiner Promotion an der Universität Göttingen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Berthold, Borsche, Coehn, Fischer, Fleischmann, Koch, Kötz, Polstorff, Riecke, Sielisch, Tammann, Wallach.

Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

An dieser Stelle sei es mir gestattet Herrn Geheimrat Wallach für sein stetes freundliches Interesse und Herrn Professor Kötz für die unermüdliche Förderung meiner Studien und sein mir stets bewiesenes großes Wohlwollen die Gefühle herzlichster Dankbarkeit entgegen zu bringen.